

DE4108596

Publication Title:

Water-soluble dye suspension concn. - by dilution, sepn. into retentate and permeate and concn. of retentate, used for photographic dyes, inks etc.

Abstract:

Abstract of DE4108596

Purificn. of conc. suspensions of water soluble dyes using membrane sepn. techniques comprises a) dilution of the suspension opt. with an organic solvent; b) sepn. of the suspension into a retentate and a permeate, where the retentate is constantly charged with the amt. of organic solvent which is removed as permeate; c) the retentate is concentrated and d) the dye is opt. sepd. from the conc. retentate. Steps b) and c) are pref. repeated at least once, and the conc. dye suspensions are obtd. by concn. of raw dye solns. or suspensions using membrane sepn. The organic solvent diluents pref. comprise low-molecular hydrocarbons opt. contg. N, O and/or S, pref. low molecular alcohols, ketones, esters, amixes, sulphoxides, sulphones or opt. satd. heterocyclic cpds. The vol. concn. in step c) is pref. 1.2-5-fold, esp. 1.5-3 fold. The membrane treatment in steps b) and c) comprises ultrafiltration and/or cross-flow microfiltration. USE/ADVANTAGE - Highly purified solid or liq. dyes are obtd., which may be used in photographic materials or for prodn. of ink. Useful for alkali metal or ammonium salts of anionic dyes, e.g. wool dyes, reactive dyes or substantice (wool) of the azo-, anthraquinone- and phthalocyanine-types. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 08 596 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 08 596.5
㉑ Anmeldetag: 15. 3. 91
㉒ Offenlegungstag: 26. 9. 91

㉓ Int. Cl.⁵:
C 09 B 67/54
C 09 B 11/00
// C09B 35/029,
35/28,35/04,35/374,
45/00,29/00,31/00,
33/00,35/00,29/50,
19/00,23/14,50/00,
1/00,51/00,23/00,
11/04,25/00, 47/04,
57/12,57/00,D06P
1/39

DE 41 08 596 A 1

㉔ Unionspriorität: ㉕ ㉖ ㉗
19.03.90 CH 894/90

㉘ Anmelder:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

㉙ Vertreter:
Klingseisen, F., Dipl.-Ing.; Zumstein, F., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

㉚ Erfinder:
Kaltenbacher, Renate, 7800 Freiburg, DE

㉛ Verfahren zur Reinigung von Suspensionen wasserlöslicher Farbstoffe

㉜ Verfahren zur Reinigung von aufkonzentrierten Suspensionen wasserlöslicher Farbstoffe in einer Membrantrennanlage, indem man die aufkonzentrierten Farbstoffsuspensionen gegebenenfalls mit organischen Lösungsmitteln verdünnt, die Farbstoffsuspensionen in ein Retentat und ein Permeat auftrennt, wobei dem Retentat kontinuierlich die Menge organischer Lösungsmittel zugegeben wird, die als Permeat entfernt wird, das Retentat aufkonzentriert und gegebenenfalls den Farbstoff aus dem konzentrierten Retentat abtrennt.
Man erhält hochreine Farbstoffe in flüssiger oder fester Form. Sie können in optischen oder photographischen Materialien oder zur Herstellung von Tinten verwendet werden.

DE 41 08 596 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung unerwünschter, vorzugsweise organischer Verunreinigungen aus Suspensionen wasserlöslicher Farbstoffe unter Einsatz eines Membrantrennverfahrens und Verwendung organischer Lösungsmittel als flüssige Phase.

Aus der GB-A-21 68 368 ist bereits ein Verfahren zum Reinigen von wäßrigen, gegebenenfalls wäßrig-organischen Farbstofflösungen bekannt, wobei diese Lösungen durch z. B. Ultrafiltration unter Verwendung von Membranen mit Poren, deren Durchmesser größer als der der Farbstoffe, und dann von Membranen mit Poren, deren Durchmesser kleiner als der der Farbstoffe ist, gereinigt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein einfaches und effektiv arbeitendes Verfahren zur Reinigung von aufkonzentrierten Suspensionen wasserlöslicher Farbstoffe bereitzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß man die gestellte Aufgabe durch das nachfolgend beschriebene erfinderische Verfahren unter Einsatz von Membrantrennverfahren und der Verwendung organischer Lösungsmittel als flüssige Phase lösen kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Reinigung von aufkonzentrierten Suspensionen wasserlöslicher Farbstoffe in einer Membrantrennanlage, dadurch gekennzeichnet, daß man

- (a) die aufkonzentrierte Farbstoffsuspensionen gegebenenfalls mit organischen Lösungsmitteln verdünnt,
- (b) die Farbstoffsuspensionen in ein Retentat und ein Permeat auftrennt, wobei dem Retentat kontinuierlich die Menge organischer Lösungsmittel zugegeben wird, die als Permeat entfernt wird,
- (c) das Retentat aufkonzentriert und
- (d) gegebenenfalls den Farbstoff aus dem konzentrierten Retentat abtrennt.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die verfahrensgemäß erhältlichen hochreinen Farbstoffe sowie deren Verwendung in optischen oder photographischen Materialien, z. B. als Bildfarbstoffe, oder zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten, z. B. Ink-jet-Tinten.

Als wasserlösliche organische Farbstoffe kommen beispielsweise saure, direktziehende (C. I. acid and direct dyes) und basische (C. I. basic dyes), — Color Index 3. Auflage 1971, publiziert von der Society of Dyers and Colorists und der American Association of Textile Chemists and Colorists —, wie Metallkomplex-, Chromierungs-, Entwicklungs- und Beizenfarbstoffe sowie Reaktivfarbstoffe in Frage. Es handelt sich insbesondere um sulfonsäure- bzw. carbonsäuregruppenhaltige, metallfreie oder metallhaltige und metallisierbare Mono-, Dis- und Polyazofarbstoffe, Pyrazolon-, Thioxanthron-, Oxazin-, Stilben-, Formazan-, Anthrachinon-, Nitro-, Methin-, Triphenylmethan-, Xanthon-, Naphthazarin-, Styryl-, Azastyryl-, Naphthoperinon-, Chinophthalon- und Phthalocyaninfarbstoffe, sowie um solche Farbstoffe, die mindestens einen faserreaktiven Rest im Farbstoffmolekül aufweisen.

Bei den gemäß vorliegendem Verfahren in erster Linie zu reinigenden wasserlöslichen Farbstoffen handelt es sich insbesondere um die Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze von anionischen Farbstoffen, wie z. B. sauren Wollfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen oder vorzugsweise substantiven (Baumwoll)farbstoffen der Azo-, Anthrachinon- und Phthalocyaninreihe. Als Azofarbstoffe kommen z. B. metallhaltige oder metallfreie Mono- und Disazofarbstoffe sowie Formazanfarbstoffe, die eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthalten, in Betracht.

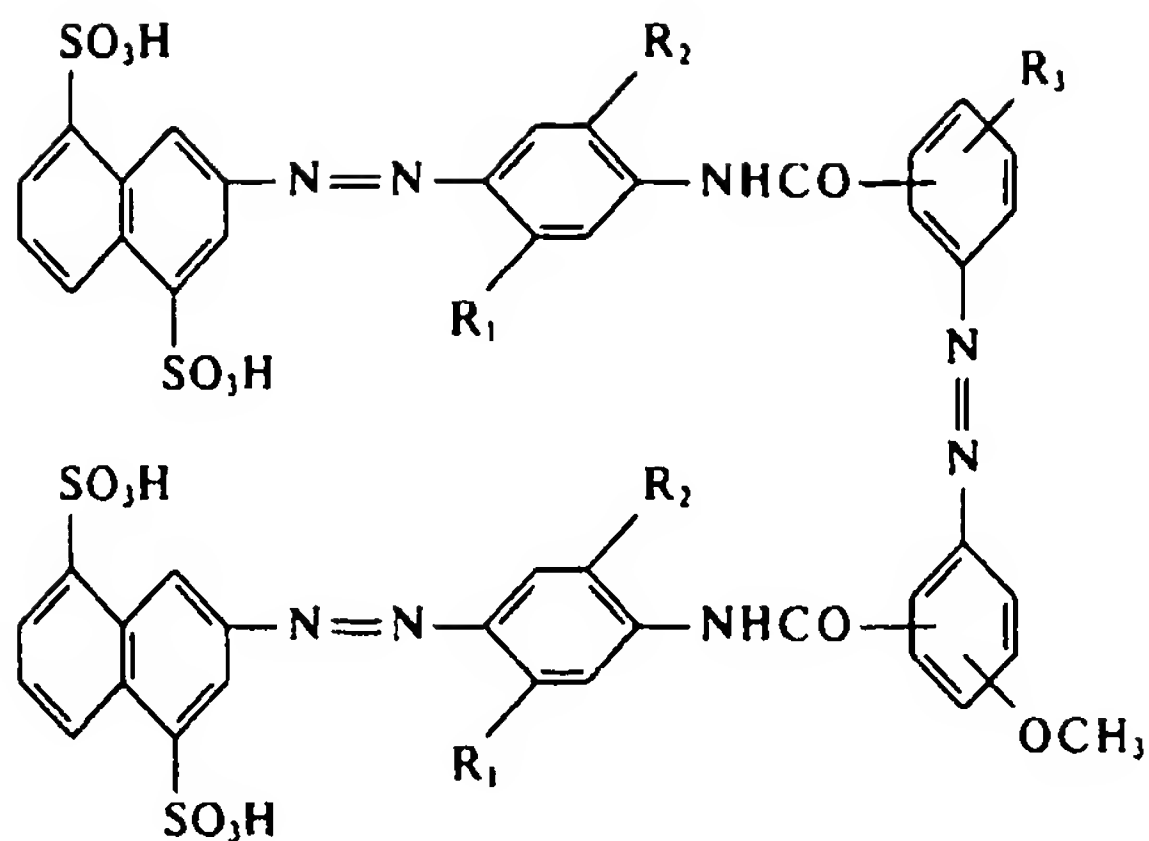
Bei den wasserlöslichen basischen Farbstoffen handelt es sich um die gebräuchlichen Salze und Metallhalogenid-, beispielsweise Zinkchlorid-Doppelsalze der bekannten kationischen Farbstoffe, insbesondere der Methin- bzw. Azomethinfarbstoffe, die z. B. einen Indolinium-, Pyrazolium-, Imidazolium-, Triazolium-, Oxadiazolium-, Thiodiazolium-, Oxazolium-, Thiazolium, Pyridinium-, Pyrimidinium-, Pyrazinium-Ring enthalten.

Die genannten Heterocyklen können gegebenenfalls substituierte und/oder durch aromatische Ringe anelliert sein. Ferner kommen auch kationische Farbstoffe der Diphenylmethan-, Triphenylmethan-, Oxazin-, Thiazin- und 1,2-Pyran-Reihe in Frage, sowie schließlich auch Farbsalze der Arylazo- und Anthrachinonreihe.

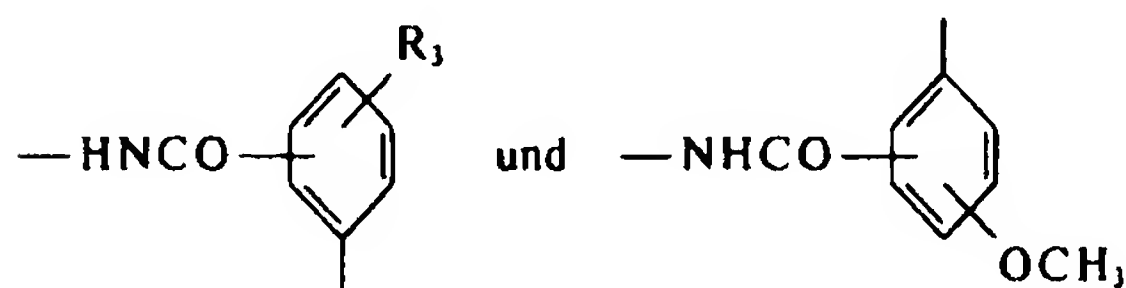
Unter dem Begriff Farbstoffe sollen gemäß vorliegender Erfindung auch optische Aufheller verstanden werden.

Die wasserlöslichen Aufheller sind in erster Linie Stilbenaufheller, vor allem solche vom Typ der Bistriazinylaminostilben-disulfonsäure, der Bis-styrylbiphenyle und -benzole und der Bis-triazolylstilben-di-sulfonsäuren. Dabei liegen die sulfogruppenhaltigen Aufheller vorzugsweise in Form ihrer Metallsalze vor, wie sie bei der Synthese anfallen, z. B. als Lithium-, Kalium-, Magnesium- oder vor allem Natriumsalze, sowie Ammonium- oder Aminsalze, wie z. B. Alkanolaminsalze.

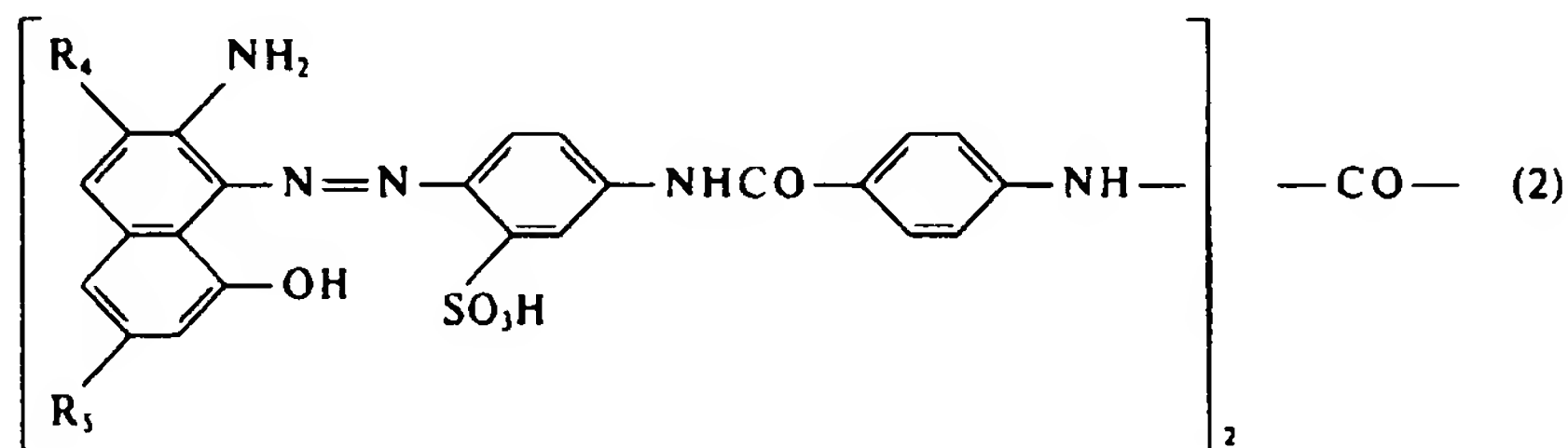
Bevorzugte organische Direkt/Säure-Farbstoffe, wie sie insbesondere als Photo(Bild)-Farbstoffe oder als Farbstoffe für Aufzeichnungsflüssigkeiten in Frage kommen, entsprechen z. B. den folgenden Formeln:



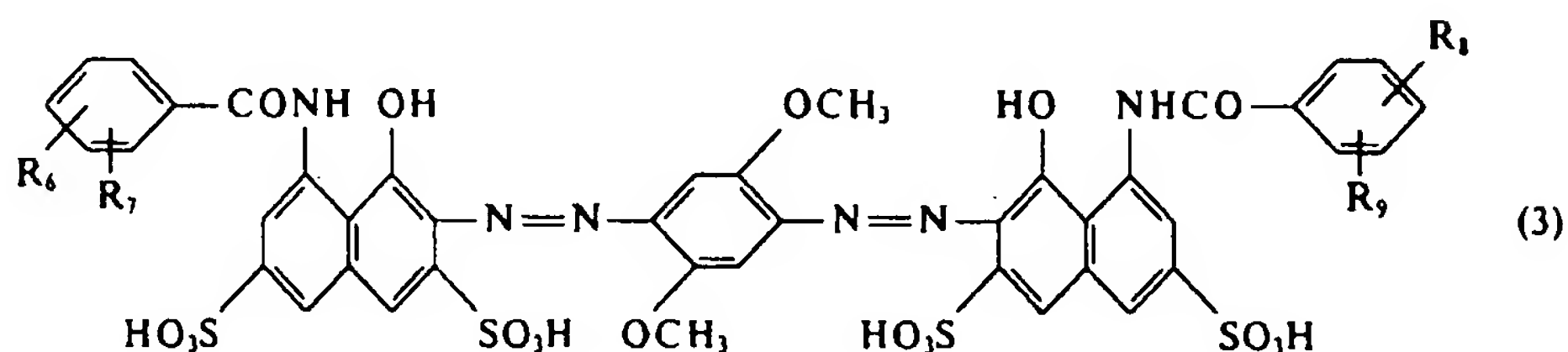
worin R_1 Chlor, Methyl, Methoxy oder Acetylamino, R_2 Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Ethoxy oder 2-Hydroxyethoxy und R_3 Wasserstoff oder Methoxy ist, wobei die Reste



verschieden voneinander sind und $-NHCO-$ über $-CO-$ in 3- oder 4-Stellung und $-OCH_3$ in 2- oder 4-Stellung zur Azobrücke gebunden sind;



worin R_4 Wasserstoff oder $-SO_3H$ und R_5 $-SO_3H$ oder $-SO_2NH_2$ ist;



worin R_6 C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen, Nitro, Cyano, Trifluormethyl oder ein Rest der Formel $-NHCOX_1$, $-NHSO_2Y_1$, $-SO_2Z_1$, $-COZ_2$, worin X_1 -alkyl-COOH, -alkenyl-COOH, -phenyl-COOH oder Furyl, Thienyl oder Pyridyl, Y_1 Alkyl, Phenyl oder Alkylphenyl, Z_1 Hydroxyl, C_1-C_4 -Alkyl, Phenyl, Amino ($-NH_2$) oder substituiertes Amino und Z_2 Hydroxyl, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Phenyl oder substituiertes Amino ist, und R_7 Wasserstoff, Chlor oder Nitro ist, wobei sich die Substituenten R_6 und R_7 in 3-, 4- oder 5-Stellung zur $-CO$ -Gruppe befinden, R_8 Wasserstoff oder Chlor und R_9 Wasserstoff, Chlor oder $-SO_2NH_2$ ist.

Die Farbstoffe der Formeln (1) bis (3) sind z. B. aus US-A-34 43 953, US-A-38 70 697, US-A-38 77 949, US-A-32 11 554 und US-A-37 54 923 bekannt. Sie sind insbesondere als Bildfarbstoffe für photographisches Silberfarbbleichmaterial oder zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten (Tinten für das Ink-jet-Verfahren) geeignet.

Diese bekannten Farbstoffe bzw. optischen Aufheller können nach bekannten kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitenden Syntheseverfahren hergestellt werden; sie fallen am Ende der Synthese, je nach Verfahrensführung und Löslichkeitseigenschaften, in der Regel in Form einer wäßrigen Syntheselösung oder Synthesuspension an (Rohfarbstofflösung bzw. -suspension).

Vorteilhaft ist es, diese Rohfarbstofflösungen/suspensionen der wasserlöslichen Farbstoffe vor der erfindungsgemäßen mehrstufigen Behandlung in der Membrantrennanlage so vorzubehandeln (zu standardisieren), daß sie sowohl einen gewissen pH-Wert-Bereich (Neutralisation stark saurer Farbstoffsynthesuspensionen), eine gewisse Konzentration an Farbstoff, z. B. 1 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 3 Gew.-%, und eine Temperatur in einem gewissen Temperaturbereich aufweisen, als auch in einer für das Membrantrennverfahren geeigneten (physikalischen) Form (möglichst geringer kolloidaler Anteil, geeignete Viskosität) vorliegen, was z. B. durch thermische Konditionierung der Farbstoffe erreicht werden kann.

Unter dem Begriff wäßrige Rohfarbstofflösungen/suspensionen sollen neben den rein wäßrigen auch wäßrig-organische Lösungen verstanden werden.

Diese Rohfarbstofflösungen/suspensionen werden dann aufkonzentriert, z. B. um das 2- bis 5fache, in der Regel durch ein membrangebundenes Verfahren (z. B. Ultra- oder Mikrofiltration) und ergeben dann die aufkonzentrierten Farbstoffsuspensionen, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Diese Farbstoffsuspensionen haben in der Regel einen Farbstoffgehalt von 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 15 Gew.-%, und einen Gehalt an organischen Nebenprodukten, wie z. B. Ausgangs-, Neben oder Zersetzungsprodukten wie sie bei der Farbstoffsynthese anfallen, sowie gegebenenfalls anorganischen Salzen, von 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 4 bis 10 Gew.-%. Der pH-Wert der Lösungen kann im Bereich von 3 bis 10, vorzugsweise 3 bis 9 liegen, ihre Temperaturen können im Bereich von 10 bis 80°C, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 60°C und insbesondere im Bereich von 20 bis 30°C liegen.

Die aufkonzentrierten Farbstoffsuspensionen werden als solche oder nach Verdünnen mit organischen Lösungsmitteln, z. B. mit der 1- bis 5fachen, vorzugsweise 2- bis 4fachen Menge, in der membrangebundenen Behandlungsstufe (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in ein Retentat (das den Farbstoff enthält) und ein Permeat (mit den organischen Nebenprodukten und gegebenenfalls Salzen entfernt werden) aufgetrennt, wobei dem Retentat nach der Verdünnungsmethode (dilution mode) soviel organisches Lösungsmittel zugegeben wird, wie mit dem Permeat abgetrennt wird. Der Farbstoffgehalt im Retentat bleibt damit praktisch konstant. Die Menge organischer Lösungsmittel, die man in dieser sog. Waschstufe einsetzt, kann je nach dem gewünschten Reinigungseffekt variieren und entspricht in der Regel der ein- bis zehnfachen, vorzugsweise der ein- bis fünffachen Menge der vorgelegten Farbstoffsuspension.

Anschließend wird das so behandelte Retentat in einer zweiten membrangebundenen Behandlungsstufe [Konzentrationsstufe (c)] aufkonzentriert, wobei vorzugsweise eine Volumenreduktion um das 1,2- bis 5fache, vorzugsweise 1,5- bis 3fache angestrebt wird.

Als organische Lösungsmittel kommen niedermolekulare, gegebenenfalls Heteroatome, wie z. B. Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, enthaltende Verbindungen in Frage. Beispielfhaft genannt seien Ketone, Ester, Amide, wie z. B. Formamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, Acetamid, Dimethylacetamid, Sulfoxide, wie z. B. Dimethylsulfoxid, Sulfone, wie z. B. Tetramethylsulfon, gesättigte oder ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. N-Methylpyrrolidon, Pyridin und die Picoline und insbesondere niedermolekulare Alkohole, wie z. B. die C₁ – C₄-Alkohole Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol und n-Butanol. Methanol und Ethanol sind besonders bevorzugt.

Die membrangebundenen Behandlungsstufen (b) und (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in der Regel nach dem Prinzip der Ultrafiltration und/oder Querstrom (Cross-flow)-Mikrofiltration durchgeführt.

Die Ultrafiltration, die bevorzugt ist, wird normalerweise mit feinporigen Membranen mit Porendurchmessern von 1 bis 1000 nm, vorzugsweise 5 bis 1000 nm durchgeführt.

Die Ultrafiltration kann sowohl unter Druck als auch durch Anlegen eines Vakuums betrieben werden. Ferner kann auf seiten der Farbstofflösung unter Druck gearbeitet und permeatseitig gleichzeitig ein Vakuum angelegt werden. Gearbeitet wird allgemein mit einem Druck von 0,5 bis 10 bar oder einem Vakuum von 200 bis 20 mbar. Ultrafiltration durch Anlegen eines Vakuums kann vorteilhaft sein, da ein Unterdruck permeatseitig einer Verstopfung der Membran entgegenwirkt und den Membranflux deutlich steigert.

Als Membranen für die Ultrafiltration kommen sowohl solche aus anorganischem wie auch aus organischem Material in Frage. Sie müssen gegenüber organischen Lösungsmitteln, insbesondere gegenüber niedermolekularen Alkoholen stabil sein.

Anorganische Membranen sind z. B. solche aus porösem Metall bzw. Metallegierungen (sog. Metallsintermembranen z. B. aus porösem Stahl) oder solche aus porösem Kohlenstoff, dessen Oberfläche z. B. mit einer dünnen Schicht aus Zirkon-, Silizium- oder Aluminiumoxid belegt sein kann, oder aus porösem Glas oder Keramik.

Organische Materialien zur Herstellung von Membranen sind z. B. lösungsmittelbeständige organische Polymere, insbesondere Polytetrafluorethylene.

Für die Querstrom-Mikrofiltration werden üblicherweise mikroporöse Membranen mit Porendurchmessern von 0,1 bis 40 µm, vorzugsweise von 0,2 bis 10 µm verwendet.

Die Mikrofiltration wird bei einem Arbeitsdruck von üblicherweise 0,5 bis 10 bar, vorzugsweise 0,5 bis 5 bar durchgeführt.

Als Membran für die Mikrofiltration kommen sowohl solche aus organischem als auch aus anorganischem Material in Frage. Es handelt sich dabei um Materialien wie sie auch für die Herstellung von Ultrafiltrationsmembranen genannte sind.

Die Membranen werden üblicherweise in Form von Membranröhrchen eingesetzt, wobei die Röhrchen in einem Rohrmembranmodul zusammengefaßt werden; sie können jedoch auch je nach Art der Membrantrennanlage in Form von Platten, Schläuchen oder als Hohlfasern ausgebildet sein.

Eine andere Ausführungsform für die Kombination Membran/Modul kann z. B. ein Keramikblock sein, der mit Längskanälen versehen ist.

Die Kombination aus den beiden membrangebundenen Behandlungsstufen kann mehrere Male, insbesondere

mindestens ein weiteres Mal in der angegebenen Reihenfolge wiederholt werden. Die Menge Lösungsmittel, die dabei in der Waschstufe verwendet wird, und der Grad der Aufkonzentrierung in der zweiten Membrantrennstufe können dabei gleich oder verschieden sein von den Werten der ersten beiden Membrantrennstufen.

Der Grad der Konzentrierung der Farbstoffsuspensionen (Retentate) wird in der zweiten oder jeder folgenden (letzten) Konzentrierungsstufe in der Regel etwas höher gewählt, da gegebenenfalls anschließend aus diesem Konzentrat, z. B. durch Verdampfen (Abdestillieren) des Lösungsmittels oder insbesondere durch Trocknen der gereinigten Farbstoffe als Pulver erhalten werden kann.

Neben der Möglichkeit, den gereinigten Farbstoff als Pulver zu verwenden, kann er auch als flüssiges Konzentrat (Suspension) verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Regel diskontinuierlich durchgeführt, d. h. die einzelnen Behandlungsstufen werden nacheinander durchlaufen.

Die Reinheit der erhaltenen Farbstoffe, die als Suspension oder in fester Form (Pulver) vorliegen können, liegt in der Regel über 98,0, vorzugsweise auch über 99,0 Gew.-%.

Bei der Verwendung dieser Farbstoffe als z. B. Bildfarbstoffe in photographischen Materialien werden die hohen Anforderungen an die Reinheit dieser Farbstoffe, aber auch deren photographischen Spezifikationen (Bleichbarkeit, Diffusionsfestigkeit, spektrale Eigenschaften usw.) erfüllt.

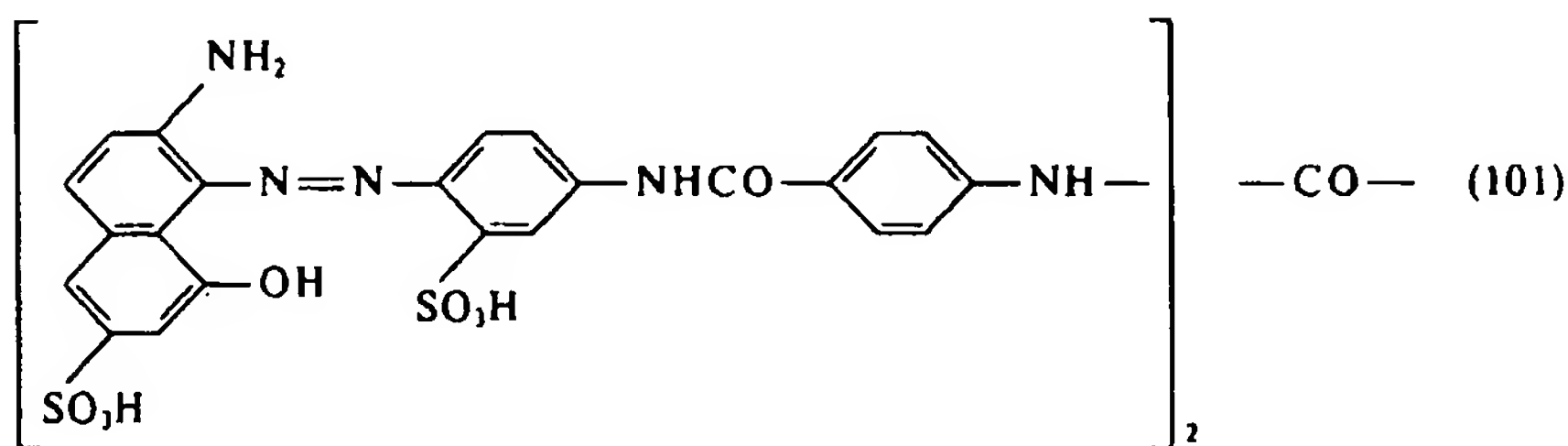
Werden die erfindungsgemäß gereinigten Farbstoffe in Aufzeichnungsflüssigkeiten, z. B. in Tinten für das Ink-jet-Verfahren eingesetzt, so zeichnen sich diese Tinten z. B. durch gute physikalische Stabilität aus, d. h. die unerwünschte Verstopfung der Austrittsdüse durch sich ablagernden Farbstoff kann praktisch vollständig vermieden werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es in einfacher und effektiver Weise, hochreine wasserlösliche Farbstoffe für die angegebenen Verwendungszwecke herzustellen. Bisher übliche Verfahren, wie z. B. die Umkristallisation der Farbstoffe mit den umständlichen und zeitraubenden Schritten des Auflörens der Farbstoffe unter Erwärmen, des Abkühlens der Farbstofflösungen, der Kristallisation des Farbstoffs und schließlich des Abfiltrierens und Trocknens der Farbstoffe können so ebenso vermieden werden, wie mögliche membrangebundene Verfahren, die allerdings mit mehreren verschiedenen Membranen arbeiten müssen, um zum Ziel zu gelangen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der vorliegenden Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile und Prozentangaben beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Die Temperatur ist in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

1000 g einer wäßrigen Suspension, die etwa 2 bis 3 Gew.-% des Farbstoffs der Formel



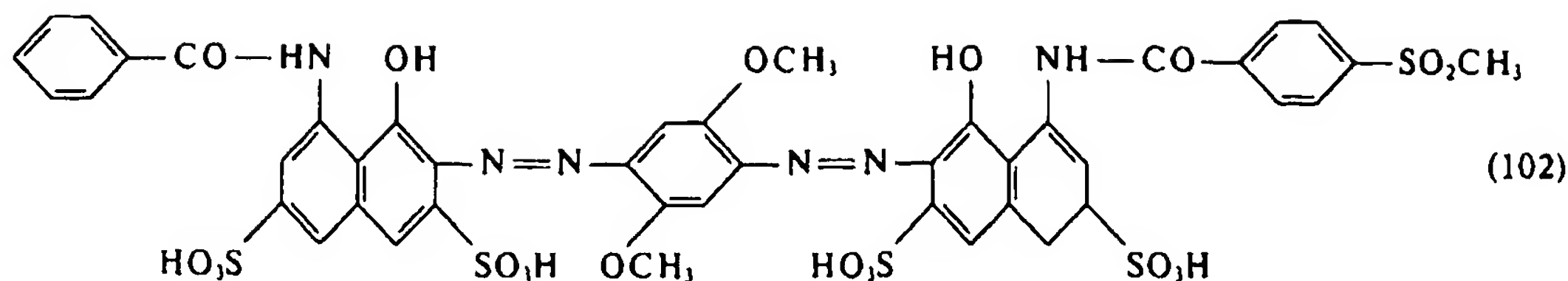
enthält, wird durch Ultrafiltration (UF) (Zirkonoxidmembran auf Kohlenstoffträgermaterial, Trenngrenze (cut-off) 40 000) in einer üblichen mit röhrenförmigen Membranen bestückten Ultrafiltrationsanlage 4fach aufkonzentriert. Die Suspension enthält als hauptsächlichsten Verunreinigungen Ausgangs-, Neben- und Zersetzungsprodukte, wie sie bei der Farbstoffsynthese anfallen, sowie gegebenenfalls organische Lösungsmittel, z. B. Dimethylformamid.

Die erhaltenen 250 g der aufkonzentrierten Farbstoffsuspensionen werden dann mit 500 g Methanol verdünnt und anschließend in der genannten UF-Anlage mit der gleichen Menge (750 g) Methanol gewaschen, d. h., das farbstoffhaltige Retentat wird kontinuierlich mit derjenigen Menge Methanol versetzt, die als Permeat (enthaltend die störenden, im wesentlichen organischen Verunreinigungen) abgetrennt wird. Das Retentat wird dann um den Faktor 1,5 aufkonzentriert, die erhaltenen 500 g Farbstoffsuspension werden erneut mit Methanol (2000 g) wie angegeben gewaschen. Nach einer Aufkonzentrierung um den Faktor 2 erhält man schließlich 250 g einer Farbstoffsuspension mit einem Gehalt von etwa 8 Gew.-% Farbstoff. Die Suspension wird eingedampft und der Farbstoff der Formel (1) in hochreiner Form als Pulver erhalten.

Der Farbstoffgehalt des Pulvers ist größer als 98 Gew.-% (gemessen als Flächenprozentanteile mittels HPLC).

Beispiel 2

1000 g einer wäßrigen Suspension, die etwa 2 bis 3 Gew.-% des Farbstoffs der Formel



10 enthält, wird in der UF-Anlage gemäß Beispiel 1 5fach aufkonzentriert. Die Suspension enthält als störende Verunreinigungen Ausgangs-, Neben- und Zersetzungsprodukte, wie sie bei der Farbstoffsynthese anfallen, sowie geringe Mengen 2-Picolin.

Die erhaltenen 200 g der so aufkonzentrierten Farbstoff Suspensionen werden dann in der genannten UF-Anlage mit 1000 g Methanol gewaschen, d. h., das farbstoffhaltige Retentat wird kontinuierlich mit derjenigen Menge Methanol versetzt, die als Permeat (enthaltend die störenden organischen Verunreinigungen) abgetrennt wird.

Anschließend wird das Retentat um den Faktor 2 aufkonzentriert. Die erhaltenen 100 g Farbstoff Suspension werden erneut mit Methanol (200 g) wie angegeben in der UF-Anlage gewaschen. Nach einer Aufkonzentrierung um den Faktor 1,5 erhält man 67 g einer Farbstoff Suspension mit einem Gehalt von etwa 18 Gew.-% Farbstoff. Die Suspension wird eingedampft und der Farbstoff der Formel (2) in hochreiner Form als Pulver erhalten. Die Farbstoffreinheit ist größer als 98 Gew.-% (Flächenprozent, HPLC).

Anstelle von Methanol kann man auch Ethanol als Lösungsmittel verwenden.

Patentansprüche

- 25
1. Verfahren zur Reinigung von aufkonzentrierten Suspensionen wasserlöslicher Farbstoffe in einer Membrantrennanlage, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - (a) die aufkonzentrierten Farbstoff Suspensionen gegebenenfalls mit organischen Lösungsmitteln verdünnt,
 - (b) die Farbstoff Suspensionen in ein Retentat und ein Permeat auftrennt, wobei dem Retentat kontinuierlich die Menge organischer Lösungsmittel zugegeben wird, die als Permeat entfernt wird,
 - (c) das Retentat aufkonzentriert und
 - (d) gegebenenfalls den Farbstoff aus dem konzentrierten Retentat abtrennt.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kombination aus den beiden Behandlungsstufen (b) und (c) mindestens einmal in der angegebenen Reihenfolge wiederholt.
 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die konzentrierten Farbstoff Suspensionen gemäß (a) durch Aufkonzentrierung von Rohfarbstofflösungen oder -suspensionen unter Verwendung eines membrangebundenen Verfahrens erhält.
 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die aufkonzentrierten Farbstoff Suspensionen mit der 1- bis 5fachen Menge organischer Lösungsmittel verdünnt.
 5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die aufkonzentrierten Farbstoff Suspensionen direkt in die Behandlungsstufe (b) gibt.
 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge organischer Lösungsmittel, die man in Behandlungsstufe (b) dem Retentat zugibt, der ein- bis 10fachen, vorzugsweise der ein- bis 5fachen Menge der Farbstoff Suspensionen entspricht.
 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Lösungsmittel niedermolekulare, gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Kohlenstoffverbindungen sind.
 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Heteroatome Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel sind.
 9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Lösungsmittel niedermolekulare Alkohole, Ketone, Ester, Amide, Sulfoxide, Sulfone oder gesättigte oder ungesättigte heterocyclische Verbindungen sind.
 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Lösungsmittel Formamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, Acetamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Pyridin, Picoline oder vorzugsweise C₁—C₄-Alkohole sind.
 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Lösungsmittel Methanol oder Ethanol sind.
 12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Volumenkonzentration in der Behandlungsstufe (c) 1,2- bis 5fach, vorzugsweise 1,5- bis 3fach ist.
 13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Membrantrennanlage nach dem Prinzip der Ultrafiltration und/oder Querstrom-Mikrofiltration betrieben wird.
 14. Die nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13 erhältlichen Suspensionen hochreiner wasserlöslicher Farbstoffe.
 15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man den Farbstoff aus dem konzentrierten Retentat durch Eindampfen abtrennt.
 16. Die nach dem Verfahren gemäß Anspruch 15 erhältlichen hochreinen Pulver wasserlöslicher Farbstoffe.
 17. Verwendung der Farbstoff Suspensionen oder Farbstoffe nach den Ansprüchen 14 und 16 in optischen oder photographischen Materialien oder zur Herstellung von Tinten.
- 65